

1/9/4 .

DIALOG(P) File 51:Derwent WPI

(C) 1991 Derwent Info Ltd. All rts. resrv.

008153531

WPI Acc No: 1990-040532/199006

XFAM Acc No: C90-017714

Simple monosilane prodn. - by adding dichlorosilane to catalyst filled part of vertical reaction tube and collecting prod. at top

Patent Assignee: MITSUBI TSUTSU CHEM IND (MITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1317114	A	19891021	JP 8314652-	A	19880614	199006 B
JP 2648615	B2	19930903	JP 8314652-	A	19880614	199740

Priority Applications (No Type Date): JP 83146528 A 19880614

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 1317114 A 6

JP 2648615 B2 5 C01B-033/04 Previous Publ. patent JP 1317114

Abstract (Basic): JP 1317114 A

Dichlorosilane is added to the catalyst filled part or under the catalyst filled part of the reaction tube. The dichlorosilane disproportionates up to its b.pt. and monosilane is obtd. from the upper part of the filled part of the reaction tube, and trichlorosilane and tetrachlorosilane are chtd. from the lower part.

The catalyst is pref. solid catalyst such as amine salt of high molecule sulphonie acid.

USE/ADVANTAGE - Monosilane is useful in industry. In the method, high concn. monosilane can simply be produced in a single reaction appts. Since almost 100% monosilane is possible to be produced that there is no need for further distn.

0/0

Title Terms: SIMPLE; MONO; SILANE; PRODUCE; ADD; DI; CHLORO; SILANE;

CATALYST; FILLED; PART; VERTICAL; REACT; TUBE; COLLECT; PRODUCT; TOP

Derwent Class: A41; E36

International Patent Class (Main): C01B-033/04

International Patent Class (Additional): C01B-033/04

File Segment: CPI

⑫ 公開特許公報(A) 平1-317114

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月21日

C 01 B 33/04

6570-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 モノシランの簡便な製造方法

⑰ 特 願 昭63-146528

⑱ 出 願 昭63(1988)6月14日

⑲ 発 明 者 井 上 薫 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541
 ⑲ 発 明 者 宮 川 博 治 神奈川県横浜市栄区野七里1-26-12
 ⑲ 発 明 者 柳 川 紀 行 神奈川県秦野市下大規1278-2
 ⑲ 発 明 者 阿 部 貴 春 神奈川県鎌倉市台4-5-45
 ⑲ 発 明 者 伊 藤 正 義 神奈川県横浜市栄区長尾台町58-3
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

モノシランの簡便な製造方法

2. 特許請求の範囲

1 触媒の存在下、垂直に設置した反応管の触媒充填部分又は充填部分よりも下の部位からジクロロシランを導入せしめ、ジクロロシランをその沸点以下、且つモノシランの沸点以上で不均化反応を行わせ、反応管充填部分よりも上部からモノシランを、充填部分よりも下部からトリクロロシラン及びテトラクロロシランを得るモノシランの簡便な製造方法。

2 不均化反応を常圧若しくは加圧で行う請求項

1に記載の方法。

3 触媒が固体触媒である請求項1に記載の方法。

4 反応実施時に於て常に反応管上部方向へガス流れを生じる請求項1に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はジクロロシランを原料として極めて簡

便且つ経済的にモノシランを製造する方法に関する。

従来の技術

近年のエレクトロニクス産業の発展にともない、多結晶シリコン、単結晶シリコン、モノシランガス等の需要は急激に増大している。加えて今後その需要は増加の一途をたどる事は疑うべくもない。ここにおいてモノシランは上記高純度シリコンの原料、太陽電池用半導体原料、シリコンエピタキシャル膜原料として実用され、今後大幅な需要の増大が見込まれている。従って安価で且つ容易にモノシランを製造する方法は極めて産業上有用な事となる。

従来モノシランの製造方法としては以下の方法が一般的に知られている。

(1) ケイ化マグネシウム(Mg₂Si)に塩酸を作用させる方法。

(2) ケイ化マグネシウムを液体アンモニア中で塩化アンモニウムと作用させる方法。

(3) エーテル溶媒中テトラクロロシランとリチウ

ムアルミニウムハイドライドを反応させる方法。

(4) トリクロロシランやジクロロシランを不均化触媒を用いて不均化させる方法。

(5) 塩化リチウムと塩化カリウムの熔融塩中で水素化リチウムとテトラクロロシランを反応させる方法。

(6) ニッケル触媒存在下に高温、高圧条件で金属シリコンに水素ガスを反応させる方法。

しかしながら、(1)の方法に於いてはモノシランの他に高級ケイ素化合物(SiH_{2n+2} (ただし n は 2 以上の整数である。))を副生し、加えてモノシランの収率も低い。更にマグネシウムが高価であるため経済的ではない。(2)の方法ではモノシランの収率は高いが、アンモニアの分離等反応工程が複雑であり、加えてマグネシウムが高価で経済性に乏しい。(3)の方法では高純度なモノシランが高収率で得られるが、還元剤として用いるリチウムアルミニウムハイドライドが非常に高価であるため、又工程の連続化にも問題点があり、工業的に行うことは困難である。(5)の方法では副

生する塩化リチウムを電解し、金属リチウムとしこれを水素化してリチウムアルミニウムハイドライドに戻すことで、リサイクル系とすることが出来る為安価なモノシランの製造方法となるが、腐食性が大である為装置の腐食等に問題点があり、実用化には未だ至っていない。(6)の方法では高温、高圧反応であるため、設備等のコストが高く、加えて高温であるために生成物の分解等が生じ実用的ではない。

しかして、これらの方法の中で(4)の方法は、触媒反応であり、また極端な高温高圧を必要としない事からエネルギー的にも有利であり、又副生したテトラクロロシランを水素化して再度トリクロロシランに還元することができるため、リサイクル可能な方法とする事が容易に行え、極めて経済性に優れた方法であると考えられる。本発明はこの経済性に優れたクロロシラン類の不均化反応をさらに効率的に行い簡便且つ更に経済的にモノシランを製造する方法である。

上記(4)のシラン製造法においてはクロロシラ

3

ン類の不均化触媒が必要であり、これらの触媒としては液相均一触媒並びに固体不均一触媒が知られている。液相均一触媒としては第3級アミン(米国特許第2,834,648号)、シアナミド(米国特許第2,732,280号)、ニトリル(米国特許第2,732,282号)、アルファーオキシアミン(欧州特許第93,640号)、及び無機塩とマクロ環状エーテル(米国特許第4,548,917号)等が知られている。又固体不均一触媒による気体-固体又は液体-固体不均一反応においては、架橋ポリスチレンに固定化されたマクロ環状エーテル-無機塩触媒(米国特許第4,548,917号)、第3級アミンの塩酸塩型若しくは第4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂触媒(米国特許第3,968,199号、同第3,928,542号)が提案されており、大量のモノシランの製造に適している。また固体不均一触媒としてはスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂のアミン塩触媒(特願昭61-129083)も本発明者らによって提案されており、陰イオン交換樹脂型触媒に比して更に熱安定性および高活性な触媒も提案さ

5

4

れており、大量のモノシランの製造を経済的に可能ならしめた。

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、トリクロロシランの不均化反応等によって製造されるジクロロシランを原料としてこれを極めて簡便且つ単純な方法によってモノシランを製造する方法を提供することにある。更に詳しく述べれば従来ハロゲン化シラン類の不均化反応によってモノシランを製造するには、例えばジクロロシランを原料とした場合、一定温度に保持された触媒を充填した反応帯域へジクロロシランを導入させた後、反応生成物の混合物を更に蒸留することによってモノシランを分離し得ている。然し乍らこの方法においては反応帯域および蒸留帯域と製造装置が分離されており、加えて反応生成物の組成はその温度での平衡組成を上回することは熱力学上不可能であるため、引き続き行うモノシランの蒸留分離工程はモノシランの低い濃度領域で行うことを余儀なくされる。従って設備費更には用役費の点から経済的に劣っている。

6

課題を解決するための手段

本発明者らは上記課題を達成するために鋭意検討した結果、特定の触媒、反応温度および反応方法を選択することによって、本発明の課題が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

触媒の存在下、垂直に設置した反応管の触媒充填部分又は充填部分よりも下の部位からジクロロシランを導入せしめ、ジクロロシランをその沸点以下、且つモノシランの沸点以上で不均化反応を行わせ、反応管充填部分よりも上部からモノシランを、充填部分よりも下部からトリクロロシラン及びテトラクロロシランを得るモノシランの簡便な製造方法である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明はジクロロシランの不均化反応を極めて効率的に行いモノシランを効率的に製造する方法に関するものである。

本発明の実施態様を具体的に説明すれば以下の

7

ロシラン及び四塩化ケイ素)と低い沸点の生成物(モノクロロシラン及びモノシラン)との分離効率をよくするため、この反応状態におけるガス成分の流れがモノシラン排出の方向にあるように反応を行う必要がある。つまり例え反応によってモノシランが生成しても、反応管下部に流れの方向があるとすれば、当然の事ではあるが、このモノシランが液体となっているジクロロシランより沸点の高い反応生成物と再接触することになり、モノシランの分離効率を低下させるとともに更に反応生成物が総て同一の方向に移動することは、とりもなおさず反応部分に於ては、その反応平衡組成程度の組成しか得られず、反応効率も同時に低下する事となる。

前記したように気体物質は、その反応系内に於て生じているガス流れの方向によって反応管上部へ移動する。又液体物質としての反応生成物は、その自重によって反応管下部方向に移動する為、反応生成物の分離が容易に行えと推定される。従って気体部分は反応領域の上部から、また液体

とおりである。

ハロゲン化シラン類の不均化反応に活性を有する触媒を反応管に充填し、ジクロロシランをこの垂直に保持した反応管の充填部分の下方若しくは充填層下部から充填部分に、気体状態若しくは液体状態で導入する。充填部分の温度はジクロロシランのその系内圧力における沸点若しくは沸点以下に保持する。

導入されたジクロロシランから塩素原子の少ないシラン類(モノクロロシラン、モノシラン)とより塩素原子の多いシラン類(トリクロロシラン、テトラクロロシラン)が生成する。この時触媒充填部分、換言すれば不均化反応部位はジクロロシランのその圧力における沸点以下に保持して、当該温度で不均化反応を行うために、反応生成物は反応領域(触媒充填部分)で分離が起こり、気体部分と液体部分に分離する。

この時最も肝要な事は反応生成物が効率よく分離する方法をとることである。つまりジクロロシランよりも高い沸点である反応生成物(トリクロ

8

部分は反応領域の下部から排出される。但しここに於て注意する必要がある事としては、液体物質の排出操作上少なくとも反応系内のガス流れの方向を変化させないようにする事である。

排出された気体物質は、モノシラン及びモノクロロシランで、大部分の組成を占める気体となり、反応条件によっては殆ど純粋なモノシランのみが排出される。また排出された液体物質は、トリクロロシラン、テトラクロロシラン及び未反応のジクロロシランで大部分の組成を占めるものである。しかして本発明の方法によって極めて簡便且つ容易に、ジクロロシランからモノシラン、モノクロロシランを得ることが可能である。

次に本発明の利点について述べる。本発明を実施する事で前記したように、一定温度に保持された反応管にジクロロシランを通過させ、反応触媒と接触させるだけで、極めて簡単に反応生成物の高沸点物と低沸点物が分離され反応系内から排出される。従って前記したようにジクロロシランの不均化反応は平衡反応であり、通常の反応形態で

は平衡組成以上には生成物の生成は認められない。然し乍ら本発明の如く反応を実施すれば、反応生成物は低沸点物及び高沸点物として反応系へ除去される。従って平衡反応におけるルシャトリエの法則から容易にわかるように、常に本平衡反応は生成物側に移行し易くなっている。この結果反応生成物は通常の平衡組成にとらわれる事なく、その組成よりはるかに大量に生成することとなる。この結果本不均化反応の生成効率の大幅な上昇となる。更に平衡反応を生成物側にずらす事は反応動力学的観点から反応速度を大幅に高める事となり、この事も反応効率に貢献する。又単に本発明のように反応を行う事で、前記したように反応生成物が容易に分離されるため、反応管上部から排出される気体生成物からモノシランを分離取得することは極めてエネルギー負荷の小さい方法となり、場合によっては蒸留の必要すらなくなる事も可能である。この事から本発明に於ては、通常のジクロロシランの不均化反応によるモノシランの製造方法に比較して、設備的に簡素となり更に

1 1

型陽イオン交換樹脂とアミンとの反応によって得られる高分子スルホン酸のアミン塩触媒、

2) 3級アミノ基若しくは第4級アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂触媒、

3) 完全ヒドロキシ化されたシリカのヒドロキシ基をトリフェニルクロロシラン等でシリル化した後、更にフェニル基をスルホン化したシリカ母体のスルホン酸とアミンとの反応によって得られるシリカ母体のスルホン酸のアミン塩触媒、

4) ポリオルガノシロキサン骨格を有し、この鎖にホスホニウム基若しくはアンモニウム基を有するシロキサンマトリクスを持つホスホニウム塩若しくはアンモニウム塩触媒、

5) シリカ、活性炭等の担体にアミンを担持したアミン担持触媒、

6) 架橋ポリスチレンをクロロメチル化した後、このクロロメチル基と3級ホスフィンとの反応等によって得られる高分子ホスホニウム塩触媒などが挙げられる。

次に本発明の反応は上記した様にジクロロシラ

ンは用役的にも削減が可能となり、極めて経済性の利点の大きい結果をもたらす。

本発明に使用する触媒はハロゲン化シラン類の不均化反応触媒であり、本発明を実施するためには固体不均一触媒であることが好ましい。更に加えてジクロロシランの沸点が常圧において8℃と低温であり、また臨界温度も180℃と低温であることから、本発明を効率的に実施するためには、固体触媒であることが好ましい。特に本発明を常圧近辺で行うためには、極めて高いジクロロシランの不均化反応活性を有する触媒であることが必要となる。

従って本発明に使用する充填触媒としては例えば以下のようなものが挙げられるが、本発明はモノシラン、モノクロロシランの極めて簡便かつ経済的に取得することに関する発明であり、特に触媒の形態および種類に関して限定されるものではない。然し乍ら本発明の実施形態の観点から好ましくは固体触媒を使用する。具体的には、

1) 強酸性陽イオン交換樹脂、例えばスルホン酸

1 2

シの沸点以下で行うことが必要であり、従って反応温度はジクロロシランの臨界温度以下である。好ましくは触媒等の熱安定性、経済性等から100℃以下、更に好ましくは50℃以下で反応を行う。実施最低温度は少なくともモノシランのその圧力における沸点以上であることが必要であるが、ジクロロシランの沸点と比較して極めて低温となるので、反応性、経済性の観点からジクロロシランのその実施圧力における沸点より100℃低い温度又はそれ以上であることが好ましく、更に上記温度範囲を満足させて且つその実施温度が常温付近となることが好ましい。更には常に実施形態を満足させる為には、反応温度はモノシランの反応圧力に於ける沸点以上とする必要があり、例えば常圧反応では-100℃以上、高圧反応では臨界温度である-4℃以上で反応を行えば充分となる。

また実施圧力に関してはジクロロシランの沸点に関連して決定されることになるが、明らかにジクロロシランの臨界圧力以下であり、好ましくは常圧近辺(5kg/cm²)以下で反応を行う。

また本発明においては、反応相（充填相）において液体物質と気体物質との分離を効果的に行うために、触媒以外にマクマホン、ガラスビーズ等の充填物質を混在させても構わない。特に触媒の形態が微細であり、充填相内の液体の流動が困難な場合には、これら充填物質を混在させることが好ましい。

次に本発明に於けるジクロロシランの反応系内への導入法について述べる。

反応に使用するジクロロシランは気体又は液体のいずれの形態で導入して差し支えないが、特に液体で導入する場合には、反応管の触媒充填部に導入する必要がある。もしも触媒充填部の下の部分から導入させた場合にはその自重によって触媒と接触する事無く液体回収部分へ移行し、反応が起こりえなくなる。又気体で導入する場合には、前記したようにガス流れが上方に向かっているため、充填部の下の部分から導入して差し支えない。更に触媒充填部分へ導入してよい事は当然である。

1 5

第 1 表

反応					
温度 °C	0	-4	-8	-15	-27.5
流入					
速度 ml/H	180	80	180	180	180
ガス組成%					
SiH ₄	52.3	57.3	65.6	78.2	100
SiH ₃ Cl	14.7	12.5	13.8	13.1	0
SiH ₂ Cl ₂	18.9	17.5	14.0	7.3	0
SiHCl ₃	14.0	12.7	9.5	1.0	0
SiCl ₄	1.0	0	0.1	0.4	0
液組成%					
SiH ₄	0.3	0.4	0.2	0	0.1
SiH ₃ Cl	3.2	7.9	2.4	0	3.9
SiH ₂ Cl ₂	22.9	13.3	28.0	31.7	56.6
SiHCl ₃	72.2	77.4	69.2	67.3	38.4

1 7

実施例

実施例 1

内温測定のための測温管を取り付けた内径11mmの円筒状反応管に、32メッシュのSUS製金網をW字形に高さ6cm入れ、これにレバチット-SPC-118とトリ-nブチルアミンとの反応生成物を5ml(1.97g)入れ、充填高さ6cmとした。この反応管の上部は、気体排出物を取得するため、液体窒素で冷却したシリンダーに連結し、途中に生成ガスを分析するために、ガスクロマトグラフ装置へのラインを設置した。また反応管下部には、液体生成物を取得するために、氷水で冷却したフラスコを取り付けた。この反応管を第1表に示した如く、充填相を各温度に冷凍機によって冷却し、定温になった後、室温換算で一定の流入速度で反応管の充填部分の下（フラスコよりも上）へジクロロシランを流入させ、不均化反応を行った。反応結果は第1表に示したように、それぞれの条件で気体生成物にモノシランが高い濃度で得られた。

1 6

SiCl ₄	1.5	1.1	0.2	1.0	0.1
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----

分配率

ガス%	40.4	38.7	34.0	28.6	14.4
液%	59.6	61.3	66.0	71.4	84.6

実施例 2

実施例 1 と同一の反応装置に、第 2 表に掲げる不均化反応触媒を、実施例 1 と同一量充填し、充填相温度 0 °C、ジクロロシラン流入速度（室温ガス換算）180 ml/H で流入させ、不均化反応を行った。結果は第 2 表に示すとおりであった。

触媒 1 : アンバーリスト A-2 1

触媒 2 : トリ-n-ブチルアミンの粒状活性炭担持物

触媒 3 : 完全ヒドロキシ化されたシリカをトリフェニルクロロシランによってシリル化し、更にスルホン化して得られたシリカ母体のスルホン酸（スルホン化度約 2 mg 当量/g シリカ）とアミンとの反応によって得られたスルホン酸のアミン塩

触媒 4 : ジビニルベンゼン架橋クロメル化ポリスチレンとトリ-n-ブチルホスフィンとの反応によって得られたホスホニウム塩（ホスホニウム塩化約60%、ベンゼン核当たり）

第2表

触媒	1	2	3	4
----	---	---	---	---

ガス組成%

SiH ₄	48.7	52.0	52.4	45.8
SiH ₃ Cl	12.2	14.9	15.0	13.1
SiH ₂ Cl ₂	25.9	20.1	18.2	27.5
SiHCl ₃	12.7	11.8	14.2	13.3
SiCl ₄	0.5	1.2	0.1	0.3

液組成%

SiH ₄	0.3	0.4	0.3	0.2
SiH ₃ Cl	3.0	3.3	3.2	2.9
SiH ₂ Cl ₂	28.4	23.2	22.8	29.8
SiHCl ₃	67.1	71.9	72.4	66.6
SiCl ₄	1.2	1.2	1.3	0.5

19

発明の効果

本発明は、ジクロロシランの不均化反応を極めて効率的に行うことによって、工業的に非常に有用なモノシランを簡便かつ経済的に製造する方法に関するものであり、本発明を実施することにより、従来ジクロロシランからモノシランを製造するには、ジクロロシランの触媒存在下に不均化反応を行い、その後蒸留によって分離することが必要であった。この際ジクロロシランの不均化反応においては、反応平衡上モノシランの生成物中における組成はせいぜい20 mol%程度となり、モノシランの分離蒸留負荷は大きなものとなっている。しかして本発明を実施すれば、単一反応装置において極めて単純に目的生成物であるモノシランを、すくなくともジクロロシランの平衡組成よりはるかに高い濃度で製造することが可能であり、またモノシランの濃度をほとんど100%として製造することも可能となるため、従来のように蒸留分離を必要とせず、極めて設備的またエネルギー的な観点からモノシランの経済的な製造に及ぼす効

分配率%

ガス	40.7	40.1	40.3	41.5
液	59.3	59.9	59.7	58.5

比較例 1

実施例 2 と同一の反応装置に、実施例 1 で用いた反応触媒を実施例 1 と同一量充填し、ジクロロシランの流量を室温換算で180 ml/Hとし、充填相温度を23℃として不均化反応を行った。

結果はガス組成でモノシラン20.2%、モノクロロシラン13.4%、ジクロロシラン37.3%、トリクロロシラン19.0%、テトラクロロシラン0.5%であり、極少量の液体物が回収されたが、この実験は2時間で終了した。この結果はジクロロシランの不均化反応平衡組成よりも高いジクロロシラン転化率であるが、恐らく液体部分が触媒などに吸着されたためであると考えられる。ガス組成はモノシランリッチであり、本発明の効果は認められるが充分とはいえない。

20

果は測りしれない物がある。

特許出願人 三井東圧化学株式会社